

新材料の開発・特性評価に関する研究 (新材料研究会)

Studies on the Development and Evaluation of Advanced Materials
(Society for Advanced Materials)

主任研究員：辻野啓一

分担研究員：川島成平 式田昌弘 田中武雄 辻野啓一 中山英明 松本弘司
山田 修 渡邊碩志

長期的共同研究組織「新材料研究会」は各構造用および機能性新材料の開発と特性評価の確立を目的としており、本目的の遂行のため平成4年度も月に一度の研究会と分担研究テーマに関するディスカッションを精力的に行った。

その結果、各分担研究員の研究テーマの理解は深まり有機的なつながりを模索する素地はできあがった。また一部の材料作成グループと特性評価グループでは緊密な研究連絡を行い真の共同研究に発展しつつある。しかしながら、このようなグループがもう1、2発足し、互いに有機的に関連しながら本研究会の運営が遂行される望ましい状況には未だ達していない。よって平成5年度においてもディスカッションを継続し研究会がより効率的に運営される方法を模索することが必要である。

本長期的共同研究組織の中間報告としては、平成4年度に本研究会の分担研究員が、研究会において提起した問題点、および作成した中間報告書より、各分担研究員が担当した分野を列挙しこれにかえたい。(辻野啓一)

・川島成平：平成4年度よりの参加である。新材料のおもに力学的な特性の評価方法を検討し、必要であれば新たな評価方法を開発し、新材料の力学的特性評価を遂行することを目的とする。そのため今後、接触問題に対応した機能を持つ有限要素法、境界要素法に基づくシミュレーション手法の開発、その計算実行高速化についての研究を進める。

・式田昌弘：本年度はおもに3種類(黒鉛形状が片状、バーミキュラおよび球状のもの)の鑄鉄回転円板のサイクル疲労き裂伝ば挙動について考察した。その結果 ①J積分範囲を用いると、3種類の円板のき裂伝ば速度は、1桁の差の範囲で推定することができる。②3種類の鑄鉄回転円板のき裂伝ば速度は、応力拡大係数範囲、J積分範囲のいずれを用いてもCCT試験片のき裂伝ば速度から推定することが可能である。等の結論を得ている。

・田中武雄：高機能材料を開発するための非平衡相制御プロセスとしてのメカニカルアロイング法による準安定相形成に関する基礎的研究を行うことを目的とする。メカニカルアロイングという室温での固相合金化手法が、焼き入れと同様の熱力学的必然性をもっており、メカニカ

ルアロイングの準安定相形成プロセスが、従来の液体状態からの急速冷却過程における原子再配列の難易の速度論的な問題としてよりも、自由エネルギーヒエラルキーの機械的冷間加工による熱力学的な逆転操作として解釈できることを明らかにした。

・辻野啓一：薄膜固体電解質燃料電池の基板材料としてジルコニア粉末を焼結し、気孔率および熱膨脹率の適当な基板を作成することができた。

・中山英明：各種新材料の強度・信頼性評価に関する研究および新素材強度データベースの構築・解析に携わっており、本組織においては新材料の特性・信頼性評価に関わる研究を担当している。本年度はおもに ① 高強度マルテンサイト系ステンレス鋼の衝撃疲労下での疲労強度および疲労き裂進展挙動を明らかにするとともに、各種金属材料の動的応力——ひずみ特性と衝撃疲労き裂進展特性との関係について、き裂先端塑性変形域寸法の観点から総合的検討を加えた。また ② セラミックスの強度分布の指標となるワイブル係数の意味をモンテカルロシミュレーションにより、サンプルサイズとの対応について検討を加え、ワイブル係数の大小はサンプルサイズに大きく依存することを明らかにした。併せて、尺度母数の分布についても検討を行った。

・松本弘司：プラズマ溶射によりチタニウムにアルミナの被覆を試み、耐酸化性向上の外に耐熱、耐磨耗性の優れた複合材料を得ることを目的として研究を行った。その結果アルミナーチタニア混合材の中間層が極めて耐熱衝撃性に優れていることを明らかにした。さらにこの中間層について化学量論的、結晶構造的に詳しく考察した。

・山田 修：燃焼合成法によるセラミックアロイの作成についての基礎研究を行った。今回はTi+B、Ti+Al+B、NiO+Ni+B+Alの混合粉末をそれぞれ窒素ガス中において燃焼合成することによりTiB₂-TiN、TiAl-TiB₂、NiB-Al₂O₃を得ることができた。さらにこれらの物質の合成過程についても詳細に検討した。

・渡辺碩志：人造鉱物の熱定数の研究を行った。レーザー・フラッシュ法により異方性単結晶の非等方性熱物性について、石英とルチルの試料面がC軸方向のものとC軸に垂直な方向のものをを用い調べた。その結果、比熱散率および熱伝導率について興味ある結果が得られた。

新材料の力学的特性評価

川島成平（短期大学部）

研究の必要性および目的

新しい材料の開発または開発過程において、開発意図の充足性を評価するには、その新材料の特性評価を行う必要が生じる。材料特性評価は意図される利用環境に依って、物理的特性、化学的特性、機能特性など広範囲の特性について評価しなければならないが、機械工学など産業界における新材料では力学的特性の評価が重要である。しかし、従来の材料に対する特性評価方法がそのまま適用できないことも多い。

そこで新材料の力学的特性評価方法を検討し、必要ならば評価方法を開発し、新材料の力学的特性評価を遂行するのが、本研究の目的である。

分担研究課題の中間報告

本分担研究は、平成4年度から追加分担したものであるため、当該年度はおもに調査研究を行った。

他の分担研究課題の中間報告でも理解できるように、新しい合金、複合材料、従来の材料の改良など多岐にわたる新材料の力学的特性を評価するには、従来材料に対し確立されている実験的方法も有効である場合がある。しかし、一般的に結果予測が困難な新材料についての力学的特性を評価するには、実験的手法とともに、発達したコンピュータを利用したシミュレーション手法による評価を併用することが適当であると考えられる。その場合その手法には安定確実性、汎用性、高速性、簡便さなどが備わっているべきである。また試験機と材料間の物理条件を考慮すべき実験結果との照合を念頭におけば、接触問題に対応した機能を備えていなければならない。

シミュレーションに供される計算力学的手法には、差分法、有限要素法、境界要素法、剛体—ばねモデル法などがあるが、差分法は解析対象物境界のモデル化に対して汎用性、簡便さに乏しい。剛体—ばねモデル法は、強塑性および接触問題に対してはその長所を見いだせるが、弾性および弾塑性問題での近似精度を上げるには要素分割方法に注意を要する。そこで、弾塑性問題にも確立されている有限要素法と、弾性問題には簡便な境界要素法をシミュレーション手法としてさらに検討したが、いずれの手法も接触問題のシミュレーション手法としては、結果として研究開発過程にあると考えられる。最新の有限要素法のソルバーでも接触問題に対しては、その安定性、簡便さに疑問が残る状況である。

今後、接触問題に対応した機能をもつ有限要素法、境界要素法に基づくシミュレーション手法の開発、その計算実行高速化についての研究を進める必要がある。

鑄鉄の疲労強度特性に関する研究 式田昌弘（工学部交通機械工学科）

日本機械学会第68期材料力学講演会において発表

著者：式田昌弘、坂根政男、大角正瑛

論文名：鑄鉄回転円板の低サイクル疲労き裂伝ば挙動

誌名：日本機械学会論文集（A編）5巻557号（1993-1），No92-0726.

Summary

This paper studies the crack propagation rate for three kinds of cast iron rotating disks. Fatigue crack propagation tests were carried out for flake, compacted vermicular and spheroidal graphite cast iron disks under repeated spin loading. The crack propagation rate of the flake graphite disk was the largest while that of the spheroidal graphite disk was the smallest. The crack propagation rate of the compacted vermicular graphite disk had the intermediate crack propagation rate between the two cast iron disks. The stress intensity factor range could not correlate the crack propagation rate for the three kinds of disks, while the J -integral range, which was calculated in finite element analyses, could correlate the crack propagation rate within a factor of five scatter band. The stress intensity factor range modified by the tensile strength of the material was also effective for correlating the crack propagation rate for three kinds of cast iron.

Key Words: Low Cycle Fatigue, Crack Propagation, Stress Intensity Factor, J-Integral, FEM Analysis, Cast Iron, Rotating Disk

メカニカルアロイングによる新材料の開発 田中武雄（工学部機械工学科）

高機能新材料を開発する上において、物質の平衡・非平衡の制御プロセスとしてのアプローチが重要となる。本研究では、新材料開発のための非平衡相制御プロセスとしてのメカニカルアロイング法による準安定相形成に関する基礎的研究を行うことを目的としている。

そもそも、メカニカルアロイング（Mechanical Alloying; MA）という手法は、ボールミリングプロセスの特徴である金属粒子の破碎、活性表面の形成、活性表面への異種元素粒子の吸着、冷間接合などの現象をうまく利用した機械的エネルギーによる合金化プロセスである。したがって、その合金化反応には熱エネルギーはほとんど関与することなく、室温での固相反応によって合金化が達成される。しかしながら、熱エネルギーの付与がないにもかかわらず、筆者がこれまでに行ってきた Fe-C 系ではナノ結晶組織、過飽和固溶体、準安定結晶相およびアモ

ルファスの4種の準安定構造が形成し、その準安定相形成能が液相急冷の場合に匹敵し得ることが示唆されていた。本研究では、このようなMAによる準安定状態の形成や制御プロセスが、液体あるいは固体の焼入れなどと同様のEnergize and Quenchの効果を示すかどうかをさらに詳しく検証するために、Ni-C系およびCo-C系合金についてMAを行い、準安定相形成能を調べた。

その結果、 γ -黒鉛安定系と γ -Fe₃Cの準安定系との共晶反応温度差が10Kと小さいFe-C系ではMA固相反応でFe₃CとFe₇C₃の2種類の準安定炭化物が形成するのに比べ、準安定共晶反応に要する過冷却の大きさが、それぞれ、268Kおよび126Kと大きいNi-CおよびCo-C系では、MA固相反応でM₃C型の準安定炭化物が形成しても、それ以上の高炭素組成の炭化物は形成しなかった。それぞれの炭化物形成過程では、急冷凝固法について報告されている値にほぼ匹敵する大きな炭素固溶限の非平衡拡大が認められた。その値は、Fe-C系の場合よりもはるかに大きな値であった。このことは、Fe-C系における炭化物形成エンタルピーが負の値を取るのに対し、Ni-C系では正の値を取ることに対応している。つまり、液体状態から極めて大きな冷却速度を実現しないかぎり形成しない自由エネルギーの高い位置にある過飽和固溶体や準安定炭化物が、冷却過程を経ることなく機械的エネルギーによって形成し得ること、また、準安定炭化物形成には、一旦、高い自由エネルギー状態を経ることを示している。

これらのことから、MAという室温での固相合金化手法が、焼入れと同様の熱力学的必然性を持っており、MAの準安定相形成プロセスが、従来の液体状態からの急速冷却過程における原子再配列の難易の速度論的な問題としてよりも、自由エネルギーヒエラルキーの機械的冷間加工による熱力学的な逆転操作として解釈できることを明らかにした。

薄膜機能素子に関する研究

辻野啓一（短期大学部）

1. 研究の必要性および目的

近年、化石燃料の大量使用により、大気中の窒素酸化物あるいは二酸化炭素の増加を招き、地球の環境悪化（大気汚染、温暖化等）が問題になっている。これらの対策として、化石燃料の使用時のエネルギー効率を現在より向上させ、必要なエネルギーを得るための化石燃料の使用量を削減すべく、高効率の燃料電池の開発が待たれている。

燃料電池は開発の順番により便宜的に第1－第3世代の燃料電池と分類され、順にリン酸型（PAFC）、熔融炭酸塩型（MCFC）、固体電解質型（SOFC）が該当する。このうち、いちばん新しく研究され出したのがSOFCであり他の燃料電池に比べ、燃料ガスの改質器やCO変成器を必要とせず、エネルギー変換効率もこれらのうちで最も高く実用化に向けての研究が進められているが、まだ多くの問題点が残されている。

このような状況にあり、本研究課題の目的はこのSOFCの実用化への問題点を改良し、高効

率かつ長寿命の SOFC を開発することにある。

2. 分担研究課題の中間報告

現在、SOFC の寿命を制限している主な要因の一つに、電解質膜と基板との熱膨脹率の相違による、高温下での電解質膜の「はがれ」がある。本研究ではこの問題の解決のため、基板材料を電解質膜との同様の物質で製作することを試みた。

基板材料として要求される、熱膨脹率以外の条件としては、

- 1) O_2 、 H_2 分子を十分透過できること。すなわち基板の気体透過率が発電に寄与する化学反応の律速要因にならないこと。
- 2) 基板として用いるため機械加工に耐える強度があること。

実験では、東ソー社製ジルコニア粉末 Tz-8Y (8% イットリア含有)、および Tz-3Y (3% イットリア含有) を整形 CIP の後、電気炉で焼結した。焼結時の温度上昇率は $16\sim 19^\circ C / min.$ で行い、設定温度で 30 分保持し、その後自然冷却した。

CIP の圧力、イットリアの含有量、焼結温度を変化させ次のような結果が得られた。

- 1) $1200^\circ C$ 程度からジルコニアの焼結がすすみ、同温度においては Tz-3Y のほうが、気孔率が小さい。(焼結温度 $1200^\circ C$ で Tz-3Y) の気孔率は 18% 程度、同 Tz-8Y は 35% 程度が得られた)
- 2) 1) に関連して、CIP の圧力にかかわらず気孔率がほぼ等しくなる焼結温度は $1200^\circ C$ 程度である。

プラズマ溶射法による金属材料へのセラミックスの被覆に関する研究 松本弘司 (工学部交通機械工学科)

1. 研究の必要性および目的

近年、耐磨耗性、耐熱性および耐腐食性を向上させるために、素材上に異種材料を被覆させる表面処理の開発研究が高揚しつつある。輸送機材料として重要な役割を果たしているチタニウムは使用上限温度が $623K$ とされている。この使用上限温度の限定理由として長期にわたる連続使用中の酸素の拡散侵入があげられ、チタニウムに耐熱、耐酸化性に優れたセラミックスの被覆が可能となれば使用上限温度の拡大が期待できる。本研究はプラズマ溶射によりチタニウムにアルミナの被覆を試み、耐酸化性向上の外に耐熱、耐磨耗性に優れた複合材料を得ることを目的としている。

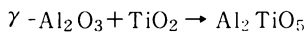
2. 中間報告

平成 3 年度は金属表面処理技術の一つであるプラズマ溶射法により、工業用純チタニウムにアルミナの被覆を試みた。またその際に、熱膨脹係数の違いによる剝離を防ぐための種々の中

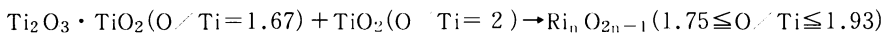
間層についても検討した。その結果、アルミナ-チタニア混合在の中間層が極めて耐熱衝撃性に優れていることを明らかにした。しかも、この中間層は875Kの大気中においても耐酸化性に優れていることがわかった。この中間層において Al_2TiO_5 相が生成し、これが耐酸化性に寄与していると考え、 Al_2TiO_5 相の生成過程について詳しく調べることにした。

溶射用基材は、厚さ6mmの工業用純Ti板(KS50)であり、アルミナグリットでブラスト処理を施した。溶射皮膜として、中間層に TiO_2 を溶射して、表面層に $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ を溶射した試料、中間層に $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ および表面層に Al_2O_3 を用いた試料を用意した。それぞれの溶射皮膜の厚さは150~200 μm 程度とした。溶射した試料は1123Kおよび1223Kで3.6ksの真空中で熱処理を行った。熱処理後の変態相の同定にはX線回折法(Cuターゲット)を用いた。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合材を溶射した場合は、溶射したままで $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に加えて正方晶の TiO_2 (Brookite)のピークが生じている。熱力学的に安定な TiO_2 (Rutile)が生じないで、 TiO_2 (Brookite)が生じたことは、溶射による急冷効果に基づくと考えられる。さらに、 TiO_2 ($\text{O}/\text{Ti} = 2$)から還元された型をもつ $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ($\text{O}/\text{Ti} = 1.67$)、すなわち Anosovite が形成されている。これらの相は1123Kに加熱してもほとんど変化しないが、1223Kに加熱すると $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (Anosovite)のピークが小さくなり、 TiO_2 (Brookite)にピークは消失するかわりに、 Al_2TiO_5 および、Magnelli 相のピークが認められるようになる。 Al_2TiO_5 は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と一部の TiO_2 (Brookite)が



の過程をたどって形成されたと考えられ、 $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (Anosovite)と残部の TiO_2 (Brookite)が



という反応を起こし、 TiO_2 (Brookite)より還元された型の Magnelli 相が生じたと考えられる。

以上のように、1123Kの加熱では溶射したままの相成分をほとんど保持するが、1223Kに加熱すると、 Al_2O_3 溶射皮膜では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と変態し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 溶射皮膜では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ および TiO_2 (Brookite)が消失して Al_2TiO_5 および Magnelli 相が出現することが明らかとなった。

燃焼合成法によるセラミックアロイの作成—(1)基礎研究

山田 修 (教養部)

専門誌に論文掲載

著者：O. YAMADA and Y. MIYAMOTO

論文名：Combustion Synthesis of Ceramic Alloys

誌名：International Journal Self-Propagating High-Temperature Synthesis Vol. 1. No. 2 1992.

Summary

TiB₂TiN, TiAl-TiB₂, and NiB-Al₂O₃ materials were fabricated from mixed Ti+B reactant in nitrogen gas, and by Ti+Al+B and NiO+Ni+B+Al powders by combustion synthesis, respectively. With 6TiB₂-8TiN, the combustion temperature exceeded the melting point of TiB₂ and TiN. The 6TiB₂-8TiN was self-densified by absorption of nitrogen gas in isolated pores and formation of TiN_x under gas-pressurized conditions. This material is a ceramic alloy. Composite TiAl-TiB₂ and NiB-Al₂O₃ materials were also melted during the combustion reaction.

Key words: SHS, ceramic alloy, TiB₂-TiN, TiAl-TiB₂, NiB-Al₂O₃, liquid phase formation

人造鋇物の熱定数の研究

渡辺碩志(教養部)

前回は、4種類の金属酸化物 (CoO, MgO, MnO, NiO) の単結晶と、1種類の金属 (Ni) の比熱・熱拡散率・熱伝導率を、レーザー・フラッシュ法により、-150℃から300℃の温度領域で測定し、酸化コバルト (CoO) の14℃における磁気転移 (Néel 転移) に伴う熱物性の不連続変化が見つかったことを報告した。今回は、同じ測定法により、異方性単結晶の非等方性熱物性について調べたのでその結果を報告する。

異方性結晶として、石英 (SiO₂) とルチル (TiO₂) の試料面がC軸方向のものと、C軸に垂直な方向のものとを用いた。また、結晶質との比較のために、非晶質物質としてシリカガラスを用いた。その結果をまとめて記す。

1) 比熱

比熱の値は、石英、シリカガラス、ルチルの順に小さくなり、いずれも単調な正の温度依存性を示す。

2) 熱拡散率

熱拡散率の値は、石英、ルチル、シリカガラスの順に小さくなり、いずれも単調な負の温度依存性を示すが、結晶質の石英とルチルは非常に大きな温度依存性で示すのに対し、非晶質のシリカガラスは非常に小さな温度依存性を示す。その結果、高温になるほど結晶質と非晶質との差が次第に小さくなる傾向が現われてくる。石英とルチルの熱拡散率の値は、いずれもC軸方向の値がC軸に垂直な方向の値よりも大きく、しかもその温度依存性もC軸方向の方が大きい。

3) 熱伝導率

熱伝導率の値は、石英、ルチル、シリカガラスの順に小さくなり、結晶質と非晶質との差は大きく、高温領域でもその差はほとんど変化しない。石英、ルチルのC軸方向の値の方がC軸に垂直な方向の値よりも大きく、また、C軸方向が単調な負の温度依存性を示すのに対し、C軸に垂直な方向は、250から300K以下では正の温度依存性を示すが、それより高温では負の温

度依存性を示す。シリカガラスは、単調な正の温度依存性を示す。

単結晶石英およびルチルのC軸に垂直な方向の熱伝導率が極大値をもつことが見つかったのはこれが初めてであるが、その物理的解釈はかなりむつかしい。今後の課題である。

なお、これらの実験結果は、アメリカ地球物理学連合1992西太平洋地球物理学会香港大会および、第2回自然過程の熱力学シンポジウムノボシビリスク大会にて発表した。